

GC-MS/MS 法测定茶叶中 208 种农药残留

GCMSMS-149

摘要：本文建立了使用岛津气相色谱三重四极杆质谱联用仪 GCMS-TQ8050 结合岛津农残数据库用于植物源性食品（茶叶）中 208 种农药及其代谢物残留量同时测定的方法。在 5~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内建立内标曲线，线性关系良好，相关系数 r 大于 0.99。前处理方法采用岛津技迤 WondaPakQuEChERS 产品，0.25 mg/kg 的加标回收率在 61.35~105.61% 之间。该方法适用于茶叶中农药残留量的快速定量测定。

关键词：三重四极杆气质联用仪 QuEChERS 农药残留 茶叶

茶叶在中国有着源远流长的历史，据说中国饮茶起源于神农尝百草的过程中，逐渐演变成一种文化，即为“茶文化”。由于茶中含有多种抗氧化物质与抗氧化营养素，因此经常喝茶有抗衰老与保健的作用，并有提高人体免疫力等作用，甚至有研究表明，饮茶还有一定的防癌作用。

随着人们对食品安全问题愈加重视，对于常常出现在我们生活中的茶叶是否合格产品，是不是健康与安全，引起了人们的普遍关注。所以，能够有效又快速地检测

茶叶中农业残留的方法迫在眉睫。因此，农业部相关实验室起草了食品安全国家标准 GB 23200.113-2018 《植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定气相色谱 - 质谱联用法》作为使用串联质谱检测植物源性食品中农残的标准方法。

本文采用 QuEChERS 前处理方法，结合三重四极杆气质联用仪测定了茶叶中的 208 种农药残留。该法满足茶叶中 208 种农药残留检测的要求。

实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-TQ8050

1.2 分析条件

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：VF-1701 ms, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_40 $^{\circ}\text{C}$ /min _120 $^{\circ}\text{C}$ _5 $^{\circ}\text{C}$ /min _240 $^{\circ}\text{C}$ _12 $^{\circ}\text{C}$ /min _300 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流 (1.5 min)

高压进样：250 kPa

进样量：1 μL

载气：氦气

载气控制方式：恒线速度 (36.1 cm/sec)

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

采集模式：MRM(采集参数见表 1)

表1 MRM采集参数表
 A组 (103种)

序号	农药名称	保留时间/min	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	乙酰甲胺磷	15.902	136.00>94.00	14	94.00>64.00	6
2	乙草胺	22.417	223.10>132.10	22	174.10>146.10	12
3	苯草醚	29.811	212.00>182.10	15	264.00>194.10	18
4	甲草胺	22.827	188.10>160.10	10	188.10>132.10	18
5	生物烯丙菊酯	25.324	136.00>93.10	12	123.00>81.10	8
6	alpha-六六六	18.759	180.90>144.90	16	218.90>182.90	8
7	alpha-硫丹	26.223	194.90>160.00	8	194.90>125.00	24
8	莎稗磷	32.329	226.10>157.00	14	226.10>184.00	6
9	脱乙基阿特拉津	19.399	187.00>172.10	6	172.00>69.10	18
7	beta-硫丹	29.51	194.90>160.00	8	194.90>125.00	24
10	联苯菊酯	30.577	181.10>166.10	12	181.10>179.10	12
11	啶酰菌胺	35.979	140.10>112.10	12	140.10>76.00	24
12	除草定	27.261	204.90>187.90	14	206.90>189.90	16
13	溴苯烯磷	27.648	266.90>159.00	14	268.90>161.00	16
14	溴硫磷	24.707	330.90>315.90	14	328.90>313.90	18
15	溴螨酯	31.252	340.90>182.90	18	340.90>184.90	20
16	乙噁酚磺酸酯	28.758	273.10>108.10	16	273.10>193.10	8
17	三硫磷	29.885	157.00>45.00	18	341.90>157.00	14
18	虫螨磷	28.803	324.90>268.90	14	268.90>205.00	18
19	草灭特 (环草敌)	15.979	154.00>83.00	10	83.00>55.00	10
20	环氟菌胺	28.609	412.10>295.10	8	294.10>237.10	6
21	氯氟菊酯	34.822	163.10>127.10	6	163.10>91.00	14
22	脱叶磷	27.34	202.00>147.00	6	202.00>113.00	20
23	溴氟菊酯	38.03	180.90>151.90	22	252.90>93.00	20
24	除线磷	21.562	279.00>222.90	14	222.90>204.90	14
25	敌草腈	11.612	170.90>136.00	14	170.90>100.00	24
26	敌敌畏	9.088	109.00>79.00	8	185.00>93.00	14
27	氯硝胺	20.717	206.00>176.00	10	176.00>148.00	12
28	三氯杀螨醇分解物	24.533	139.00>75.00	28	139.00>111.00	16
29	乐果	21.903	125.00>47.00	14	125.00>79.00	8
30	敌恶磷	19.603	152.90>96.90	10	185.00>129.00	12
31	灭菌磷	28.064	271.00>243.00	6	299.00>243.00	8
32	敌瘟磷	30.384	173.00>109.00	10	310.00>173.00	14
33	异狄氏剂	28.258	262.90>191.00	30	244.90>173.00	32
34	苯硫磷	31.871	156.90>77.00	24	169.00>77.10	25
35	氟环唑	31.32	192.00>138.00	14	192.00>111.00	26
36	乙丁烯氟灵	17.169	276.00>202.00	18	316.10>276.00	10
37	灭线磷	16.952	200.00>158.00	6	158.00>97.00	18
38	咪唑菌酮	31.995	238.10>103.10	22	268.10>180.10	16
39	氯苯嘧啶醇	33.123	251.00>139.00	14	330.00>139.00	8
40	苯硫威	27.065	160.10>72.00	10	160.10>106.10	12
41	丰索磷	30.384	293.00>125.00	14	293.00>153.00	8
42	倍硫磷	24.577	278.00>109.00	20	278.00>169.00	14
43	氟戊菊酯	36.616	225.10>119.10	20	225.10>147.10	10
44	氟酰胺	29.011	173.00>145.00	14	173.00>95.00	26
45	地虫硫磷	20.131	246.00>137.10	6	137.10>109.10	8

46	安硫磷	24.108	170.00>93.00	8	224.00>125.00	18
47	噻唑磷	26.79	195.00>103.00	10	195.00>60.00	22
48	六氯苯	16.827	283.80>248.80	24	283.80>213.80	28
49	环嗪酮	31.864	171.10>71.00	16	171.10>85.00	16
50	抑霉唑	28.362	215.00>173.00	6	215.00>159.00	6
51	异稻瘟净	21.373	204.00>91.00	8	204.00>122.00	12
52	异柳磷	25.92	213.00>121.00	15	213.00>185.00	6
53	甲基异柳磷	25.585	199.00>121.00	14	241.10>121.10	22
54	异丙威	15.902	136.00>121.00	10	121.00>77.00	22
55	异唑磷(恶唑磷)	29.996	177.10>130.10	10	177.10>116.10	12
56	醚菌酯	28.073	206.10>131.10	14	206.10>116.10	6
57	啞菌胺	27.329	222.10>221.10	6	223.10>222.10	10
58	地胺磷	28.515	196.00>140.00	12	196.00>168.00	6
59	甲霜灵	23.498	249.20>190.10	8	206.10>132.10	20
60	虫螨畏	14.176	208.00>180.00	8	240.00>208.00	4
61	甲胺磷	10.725	141.00>95.00	8	141.00>79.00	22
62	异丙甲草胺	24.209	162.10>133.10	16	238.10>162.10	12
63	嗪草酮	23.422	198.10>82.00	14	198.10>110.10	10
64	速灭磷	13.328	127.00>109.00	12	192.00>127.00	12
65	禾草敌	14.382	187.10>126.10	6	126.10>55.00	14
66	久效磷	21.453	127.10>109.00	12	127.10>95.00	16
67	o,p'-DDD	28.012	235.00>165.00	24	237.00>165.00	28
67	o,p'-DDT	28.544	235.00>165.00	24	237.00>165.00	28
68	噁草酮	27.983	258.00>175.00	8	302.00>175.00	14
69	乙氧氟草醚	28.942	252.00>196.00	22	361.00>300.00	14
67	p,p'-DDD	29.371	235.00>165.00	24	237.00>165.00	28
67	p,p'-DDE	27.061	246.00>176.00	30	317.90>248.00	24
70	对氧磷	24.661	109.00>91.00	6	148.90>119.00	5
71	甲基对氧磷	22.98	230.00>136.10	8	230.00>106.10	22
72	对硫磷	25.433	291.10>109.00	14	139.00>109.00	8
73	戊菌唑	26.334	248.10>157.10	26	159.10>123.10	22
74	氯菊酯	32.834	183.10>153.10	14	183.10>168.10	14
75	甲拌磷砒	27.309	153.00>97.00	12	153.00>125.00	6
75	甲拌磷亚砒	26.478	153.00>97.00	12	199.00>171.10	6
76	增效醚	29.996	176.10>131.10	12	176.10>117.10	20
77	哌草磷	31.77	320.10>122.10	14	140.10>98.00	12
78	抗蚜威	21.645	238.10>166.10	12	166.10>55.00	20
79	甲基嘧啶磷	23.087	290.10>125.00	22	290.10>233.10	12
80	丙草胺	27.725	262.10>202.10	10	238.10>162.10	10
81	环丙氟灵	19.73	318.10>199.10	16	318.10>55.00	22
82	扑灭津	20.442	229.10>58.00	14	229.10>187.10	6
83	胺丙畏	20.746	236.10>194.00	6	194.00>166.00	8
84	残杀威	17.801	152.10>110.10	8	110.10>64.00	18
85	定菌磷(吡菌磷)	32.869	221.10>193.10	12	221.10>149.10	14
86	哒螨灵	33.451	147.10>117.10	22	147.10>132.10	14
87	吡丙醚	31.754	136.10>78.00	20	136.10>96.00	14
88	喹硫磷	26.175	146.10>118.00	10	146.10>91.00	24
89	喹氧灵	29.715	237.10>208.10	28	307.10>237.10	22
90	治螟磷	18.102	322.00>202.00	10	322.00>174.00	18
91	戊唑醇	31.371	250.10>125.10	22	125.10>89.00	18
92	吡螨胺	31.066	333.10>171.10	20	333.10>276.10	8

93	噻丙磷 (丁基嘧啶磷)	20.177	261.10>137.10	18	318.10>152.10	14
94	特丁硫磷	19.604	231.00>128.90	26	231.00>174.90	14
94	特丁硫磷砜	27.309	153.00>97.00	21	199.00>97.00	21
95	三氯杀螨砜	32.289	226.90>199.00	16	355.90>159.00	18
96	胺菊酯	31.271	164.10>107.10	14	164.10>77.00	22
97	禾草丹	23.796	257.10>100.00	8	125.00>89.00	18
98	三唑酮	25.235	208.10>181.00	10	208.10>111.00	22
99	三唑醇	27.412	168.10>70.00	10	128.10>65.00	22
100	野麦畏	19.896	268.10>184.00	20	270.10>186.00	20
101	三唑磷	30.554	161.00>134.00	8	161.00>106.00	14
102	肟菌酯	29.781	222.10>190.10	4	222.10>130.10	12
103	乙烯菌核利	23.16	212.00>172.00	16	285.00>212.00	12
B 组 (105 种)						
104	氟丙菊酯	32.421	289.10>93.00	14	289.10>77.00	26
105	艾氏剂	22.531	262.90>191.00	34	262.90>193.00	28
106	莠灭净	23.163	227.10>185.10	6	227.10>58.00	14
107	阿特拉通	19.466	211.00>169.20	6	211.00>154.10	15
108	莠去津	20.57	215.10>58.00	14	215.10>173.10	6
109	乙基谷硫磷(益棉磷)	33.551	160.10>132.10	4	132.10>77.00	14
110	氟丁酰草胺	27.244	176.00>91.10	15	221.00>193.00	12
111	苯霜灵	29.977	148.10>105.10	16	148.10>79.10	24
112	氟草胺 (乙丁氟灵)	17.586	292.10>264.00	8	292.10>160.00	22
6	beta-六六六	23.12	180.90>144.90	16	218.90>182.90	8
113	氟萘禾草灵 (甲羧除草醚)	32.257	340.90>309.90	10	340.90>188.90	20
114	联苯	10.713	154.10>128.10	22	154.10>115.10	24
115	乙基溴硫磷	25.979	358.90>302.90	16	302.90>284.90	18
116	丁草胺	26.746	176.10>147.10	14	188.10>160.10	12
117	抑草磷	28.026	286.10>202.10	14	200.10>65.00	22
118	克百威	20.543	164.10>149.10	8	149.10>121.10	10
119	反-氯丹	26.31	374.80>265.90	26	372.80>263.90	28
120	杀螨酯	28.303	175.00>111.00	12	175.00>75.00	28
121	(E)-毒虫畏	25.54	323.00>267.00	16	267.00>159.00	18
122	乙酯杀螨醇	28.92	139.00>111.00	16	251.00>139.00	14
123	氯苯甲醚	13.995	206.00>141.00	20	193.00>113.00	18
124	氯苯胺灵	18.186	127.10>65.00	22	213.10>171.10	6
125	毒死蜱	23.69	196.90>168.90	14	313.90>257.90	14
126	甲基毒死蜱	22.14	285.90>93.00	22	287.90>93.00	22
127	异噁草酮	19.817	204.10>107.00	20	204.10>78.00	26
128	蝇毒磷	34.884	362.00>109.00	16	362.00>226.00	14
129	氟氯氰菊酯	34.488	226.10>206.10	14	198.90>170.10	25
130	环丙唑醇	29.812	139.10>111.10	16	222.10>125.10	24
131	噻菌环胺	24.997	224.10>208.10	16	224.10>197.10	22
6	gamma-六六六	20.433	180.90>144.90	16	218.90>182.90	8
132	敌草净	22.548	213.00>171.10	6	213.00>58.10	18
133	二嗪磷	19.686	304.10>179.10	10	179.10>137.10	18

134	禾草灵	30.364	340.00>253.00	14	253.00>162.00	22
135	百治磷	19.752	127.10>109.00	12	127.10>95.00	18
136	狄氏剂	27.535	276.90>241.00	8	262.90>193.00	34
137	苯醚甲环唑	38.126	323.00>265.00	14	265.00>202.00	20
138	烯唑醇	29.671	268.00>232.00	12	270.00>234.00	10
139	二苯胺	17.128	169.10>66.00	24	167.10>139.10	28
140	异丙净	23.883	255.00>222.20	9	255.00>180.20	18
141	硫草敌	7.391	100.00>72.10	6	161.00>100.10	9
142	乙硫磷	29.405	153.00>97.00	14	230.90>129.00	24
143	灭草松 (乙氧呋草黄)	24.932	207.10>161.10	8	207.10>137.10	12
144	乙螨唑	31.221	359.10>187.10	14	359.10>340.10	12
145	土菌灵	12.264	210.90>182.90	10	182.90>139.90	18
146	乙嘧硫磷	20.573	181.10>153.10	10	292.10>181.10	8
147	伐灭磷	31.336	218.00>109.00	16	218.00>79.00	24
148	腈苯唑	36.106	198.10>129.10	10	129.10>102.10	18
149	杀螟硫磷	24.708	277.00>260.00	6	277.00>109.10	14
150	仲丁威	17.26	121.10>77.00	20	150.10>121.10	10
151	甲氰菊酯	31.439	181.10>152.10	22	265.10>210.10	12
42	倍硫磷砒	30.868	310.00>105.20	12	310.00>109.00	21
42	倍硫磷亚砒	30.516	278.00>108.90	18	278.00>125.10	24
152	氟虫腈	29.568	366.90>212.90	30	368.90>214.90	30
153	吡氟禾草灵	28.325	282.00>91.10	18	282.00>238.10	18
154	氟氰戊菊酯	35.477	199.10>157.10	10	157.10>107.10	12
155	咯菌腈	30.973	248.00>127.00	26	248.00>154.00	20
156	三氟硝草醚	29.466	190.00>126.00	12	190.00>75.00	21
157	氟啶唑	34.047	340.00>298.00	20	340.00>313.00	14
158	氟胺氰菊酯	37.228	250.10>55.00	20	250.10>200.00	20
6	delta-六六六	24.093	180.90>144.90	16	218.90>182.90	8
159	己唑醇	28.012	214.00>159.00	20	214.00>172.00	20
160	异菌脲	31.221	314.00>245.00	12	314.00>56.00	22
161	氯唑磷	21.477	257.00>162.00	8	257.00>119.00	18
162	水胺硫磷	26.045	289.10>136.00	14	230.00>212.00	10
163	氧异柳磷	25.216	229.10>201.00	10	201.00>121.00	20
164	稻瘟灵	28.59	231.10>189.00	10	290.10>118.00	14
165	氯氟氰菊酯	32.36	208.00>181.00	8	197.00>141.00	12
166	溴苯磷	31.853	376.90>361.90	24	374.90>359.90	24
167	马拉氧磷	23.672	127.00>99.00	10	268.00>127.00	10
168	马拉硫磷	24.492	173.10>99.00	14	173.10>127.00	6
169	苯噻酰草胺	32.933	192.00>136.00	14	192.00>109.00	24
170	杀扑磷	27.681	145.00>85.00	8	145.00>58.00	14
171	烯虫酯	24.629	111.10>55.00	18	153.00>111.00	5
172	甲氧滴滴涕	31.299	227.1>169.1	16	227.1>212.1	14
173	氯谷隆	21.031	214.00>61.00	10	126.00>99.00	15
174	腈菌唑	29.738	179.10>125.00	14	179.10>152.00	8

175	二溴磷	17.802	109.00>79.00	8	145.00>109.00	15
176	萘丙酰草胺 (敌草胺)	27.913	128.10>72.00	6	100.00>72.00	8
177	除草醚	29.151	202.00>139.00	24	282.90>253.00	12
67	o,p'-DDE	25.798	246.00>176.00	30	248.00>176.00	28
178	氧乐果	19.161	156.00>110.00	8	110.00>79.00	10
179	噁霜灵	31.139	163.10>132.10	8	132.10>117.10	18
67	p,p'-DDT	29.854	235.00>165.00	24	237.00>165.00	28
180	多效唑	28.245	236.10>125.00	14	236.10>167.00	10
181	甲基对硫磷	23.931	263.00>109.00	14	125.00>47.00	12
182	二甲戊灵	25.465	252.10>162.10	10	252.10>191.10	8
183	五氯苯胺	21.677	262.90>191.90	22	264.90>193.90	18
184	五氯硝基苯	19.074	264.80>236.80	10	294.80>236.80	16
75	甲拌磷	18.115	260.00>75.00	8	231.00>129.00	24
185	伏杀硫磷	32.71	182.00>111.00	14	182.00>138.00	8
186	硫环磷	28.619	255.00>227.00	6	255.00>140.00	22
187	亚胺硫磷	32.169	160.00>77.00	24	160.00>133.00	14
188	磷胺	23.672	127.10>109.10	12	127.10>95.10	18
189	乙基虫螨磷/啉啉磷	24.373	304.00>168.00	10	318.00>166.00	15
190	腐霉利	27.394	283.00>96.00	10	285.00>96.00	10
191	丙溴磷	27.756	338.90>268.90	18	336.90>266.90	14
192	扑草净	23.015	226.10>184.10	10	241.20>184.10	12
193	炔苯酰草胺	21.403	172.90>144.90	16	172.90>109.00	26
194	敌稗	25.658	217.00>161.00	10	160.90>99.00	24
195	丙环唑	30.253	173.00>145.00	16	259.00>69.00	14
196	丙硫磷	27.079	266.90>238.90	10	309.00>238.90	14
197	哒嗪硫磷	31.825	340.00>199.10	8	199.10>92.00	16
198	啉霉胺	20.142	198.10>183.10	14	198.10>118.10	28
199	皮蝇磷	22.592	284.90>269.90	16	286.90>271.90	18
200	西玛津	20.669	201.10>173.10	6	201.10>186.10	6
201	四氯硝基苯	15.751	260.90>202.90	14	202.90>142.90	22
202	特丁津	20.855	229.10>173.10	6	214.10>71.00	16
203	去草净 (特丁净)	23.542	241.20>185.10	6	241.20>170.10	14
204	杀虫威	27.349	328.90>109.00	20	330.90>109.00	22
205	四氟醚唑	26.418	336.00>204.00	28	336.00>218.00	14
206	虫线磷	16.624	143.00>79.10	12	175.00>79.10	12
207	甲基立枯磷	22.73	264.90>249.90	14	264.90>93.00	24
208	毒壤磷	23.999	297.00>269.00	15	299.00>271.00	15
内标						
1	环氧七氯 (exo)	25.047	352.80>262.90	14	354.80>264.90	20

表注：此表化合物编号按照GB 23200.113-2018国标编号排序（按照英文名称字母排序），其中相同类别化合物统一编号（如所有六六六同分异构体统一编号为6），所以总共为208个编号，其中A组103类，B组105类。后续结果表格208类化合物的每一个同分异构体都单独一个编号，所以总共有222个编号，A组109个，B组113个。

1.3 样品前处理

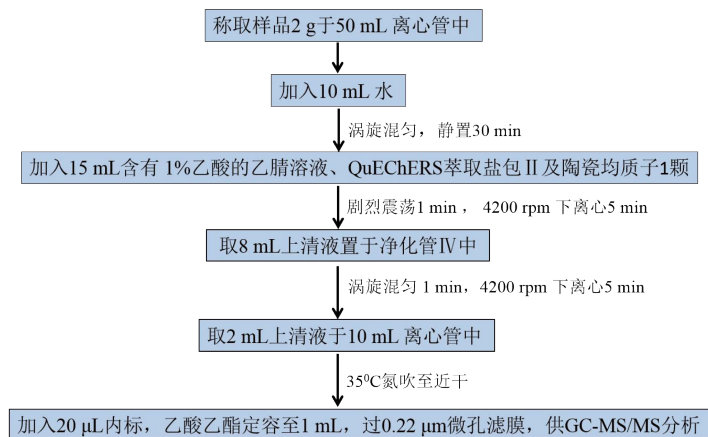


图1 样品提取净化流程图

结果与讨论

2.1 标准溶液色谱图

50 $\mu\text{g/L}$ 的混合农药标准溶液 MRM 图如图 2、图 3 所示。

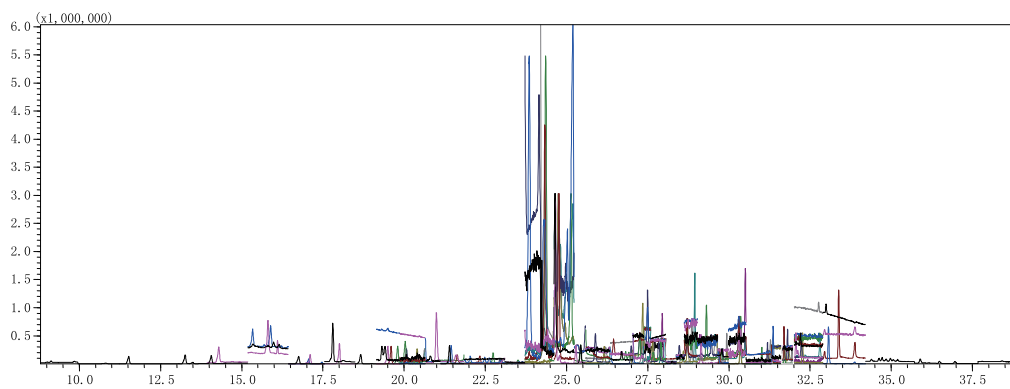


图2 109种农药混合标准品的总离子流色谱图

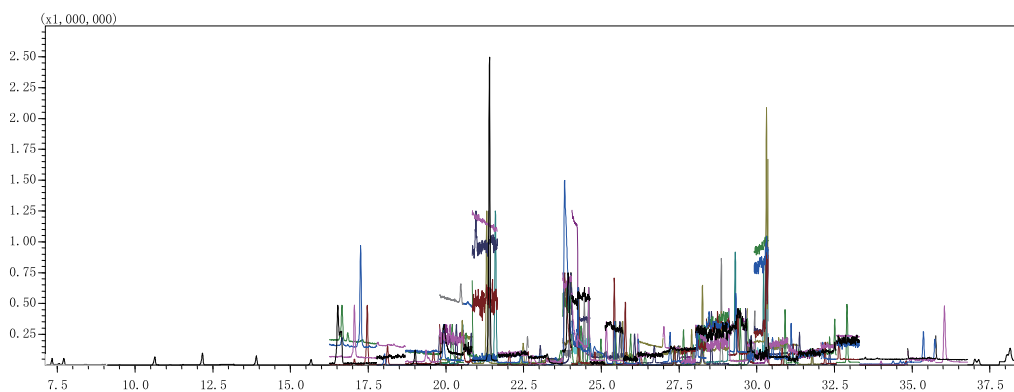


图3 113种农药混合标准品的总离子流色谱图

2.2 标准曲线

以浓度比作为横坐标，峰面积比作为纵坐标，绘制标准曲线，茶叶空白基质配制的标准溶液浓度范围为 5~100 $\mu\text{g/L}$ 。以 20 $\mu\text{g/L}$ 标样进样，以 3 倍信噪比计算最低检测限 (LOD)，峰面积的重复性以 50 $\mu\text{g/L}$ 的标准样品连续进样 6 次，计算其相对标准偏差 (RSD)。因篇幅所限，部分农药标准曲线和 MRM 质量色谱图如图 3 所示。各农药标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD 值见表 2。

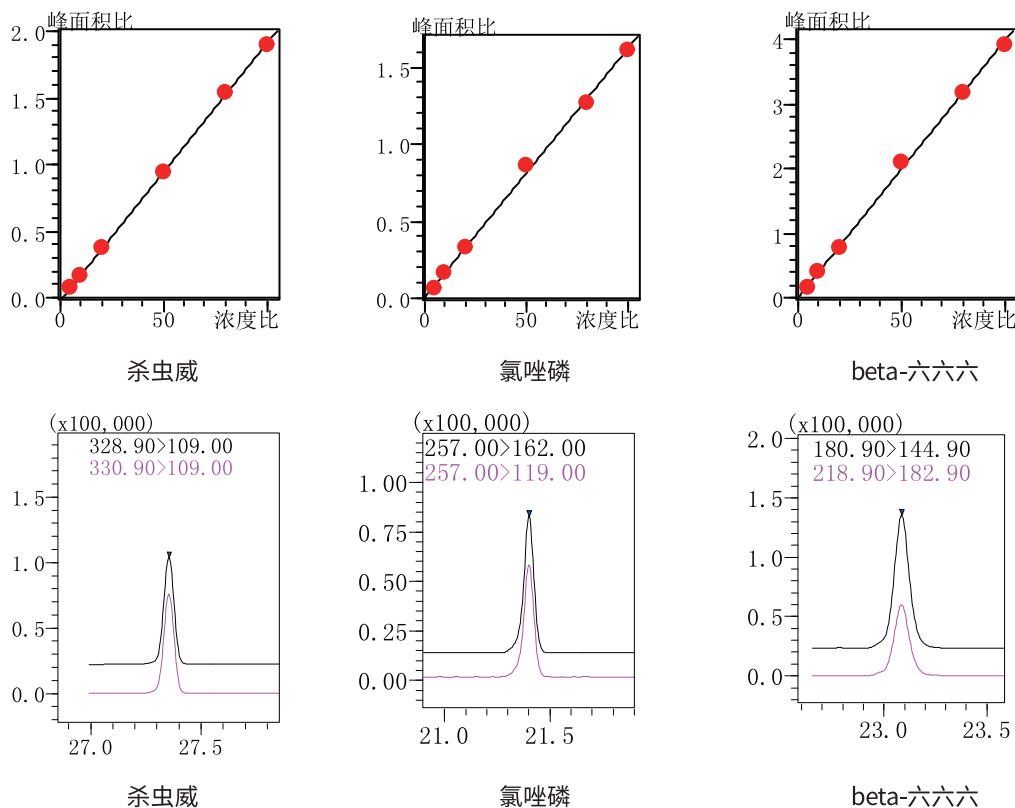


图4 部分农药的标准曲线及质量色谱图

表2 各农药标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的RSD (%)

No.	化合物名称	相关系数 R ²	LOD ($\mu\text{g/L}$)	RSD% (n=6)	No.	化合物名称	相关系数 R ²	LOD ($\mu\text{g/L}$)	RSD% (n=6)
A 组 109 种					B 组 113 种				
1	敌敌畏	0.9951	2.595	5.14	1	硫草敌	0.9935	2.592	3.54
2	甲胺磷	0.9972	0.949	5.89	2	联苯	0.9960	0.109	2.15
3	敌草腈	0.9983	0.028	1.33	3	土菌灵	0.9991	0.281	3.11
4	速灭磷-1	0.9985	0.130	1.61	4	氯苯甲醚	0.9966	0.042	2.54
5	速灭磷-2	0.9966	1.028	3.21	5	四氯硝基苯	0.9966	0.093	2.77
6	虫螨畏	0.9962	2.401	1.06	6	虫线磷	0.9977	0.168	3.43
7	禾草敌	0.9974	0.041	0.70	7	二苯胺	0.9971	0.576	4.37
8	乙酰甲胺磷	-	-	-	8	仲丁威	0.9951	0.528	2.31
9	异丙威	0.9959	0.568	1.23	9	氟草胺 (乙丁氟灵)	0.9980	0.127	3.51

10	草灭特 (环草敌)	0.9974	1.192	1.57	10	二溴磷	-	-	-
11	六氯苯	0.9960	0.057	0.55	11	甲拌磷	0.9966	0.042	2.46
12	灭线磷	0.9983	0.124	0.88	12	氯苯胺灵	0.9980	0.251	2.17
13	乙丁烯氟灵	0.9975	0.246	1.50	13	五氯硝基苯	0.9974	0.738	2.27
14	残杀威	0.9971	0.854	0.84	14	氧乐果	0.9918	0.770	9.00
15	治螟磷	0.9969	0.029	0.70	15	阿特拉通	0.9970	0.500	8.72
16	alpha-六六六	0.9990	0.286	1.39	16	二嗪磷	0.9976	0.090	4.30
17	脱乙基莠去津	0.9914	4.955	7.00	17	百治磷	0.9952	2.596	8.71
18	特丁硫磷	0.9974	0.142	1.55	18	异噁草酮	0.9977	0.105	3.34
19	敌恶磷	0.9954	4.823	8.79	19	噻霉胺	0.9969	0.740	8.04
20	环丙氟灵	0.9968	0.041	1.65	20	gamma-六六六	0.9992	0.129	4.30
21	野麦畏	0.9961	0.161	1.17	21	克百威	0.9926	0.394	2.47
22	地虫硫磷	0.9965	0.036	0.90	22	乙噻硫磷	0.9978	4.313	7.15
23	丁基嘧啶磷	0.9965	0.112	0.56	23	莠去津	0.9924	1.918	5.68
24	扑灭津	0.9901	0.639	5.18	24	西玛津	0.9992	1.606	6.15
25	氯硝胺	0.9925	0.307	2.99	25	特丁津	0.9943	0.578	2.57
26	胺丙畏	0.9924	0.174	1.28	26	氯谷隆	0.9977	0.838	8.68
27	异稻瘟净	0.9966	0.066	0.81	27	炔苯酰草胺	0.9987	0.124	3.08
28	久效磷	0.9901	3.665	1.96	28	氯唑磷	0.9972	0.073	3.04
29	除线磷	0.9974	0.051	0.82	29	五氯苯胺	0.9958	0.511	1.48
30	抗蚜威	0.9921	0.395	2.33	30	甲基毒死蜱	0.9991	0.109	4.21
31	乐果	0.9983	0.391	1.74	31	艾氏剂	0.9955	0.708	3.56
32	乙草胺	0.9952	0.485	1.65	32	敌草净	0.9982	0.418	5.73
33	甲草胺	0.9979	0.315	1.31	33	皮蝇磷	0.9987	0.361	2.55
34	甲基对氧磷	0.9955	1.466	3.20	34	甲基立枯磷	0.9989	0.354	3.79
35	甲基嘧啶磷	0.9961	0.050	1.46	35	扑草净	0.9971	0.388	2.67
36	乙烯菌核利	0.9954	0.334	1.74	36	beta-六六六	0.9986	0.279	3.01
37	噻草酮	0.9936	1.218	4.69	37	莠灭净	0.9950	0.378	4.39
38	甲霜灵	0.9956	0.504	3.82	38	去草净 (特丁净)	0.9937	1.037	6.26
39	禾草丹	0.9983	0.648	2.09	39	毒死蜱	0.9959	5.093	8.20
40	安硫磷	0.9932	0.378	2.93	40	马拉氧磷	0.9970	20.530	3.31
41	异丙甲草胺	0.9977	0.218	2.09	41	磷胺-1	0.9909	25.105	-
42	三氯杀螨醇分解物	0.9951	0.633	3.17	42	磷胺-2	0.9912	3.181	9.20
43	倍硫磷	0.9963	0.239	1.06	43	异丙净	0.9989	0.039	3.12
44	对氧磷	0.9907	7.722	3.09	44	甲基对硫磷	0.9944	1.049	2.45
45	溴硫磷	0.9976	0.452	1.76	45	毒壤磷	0.9906	0.667	5.02
46	三唑酮	0.9920	1.874	3.45	46	delta-六六六	0.9998	0.152	5.49
47	生物烯丙菊酯	0.9697	6.897	8.73	47	乙基虫螨磷/嘧啶磷	0.9985	0.016	3.94
48	对硫磷	0.9969	0.198	1.71	48	马拉硫磷	0.9992	0.294	2.74
49	甲基异柳磷	0.9981	0.160	1.34	49	烯虫酯	-	-	-
50	异柳磷	0.9953	0.151	1.80	50	杀螟硫磷	0.9976	0.323	2.83
51	喹硫磷	0.9946	0.409	1.70	51	灭草松	0.9966	0.431	4.10
52	alpha-硫丹	0.9951	7.067	9.29	52	噻菌环胺	0.9969	0.594	2.49
53	戊菌唑	0.9957	0.073	1.12	53	氧异柳磷	0.9967	0.090	2.65

54	甲拌磷亚砷	0.9967	1.672	2.25	54	二甲戊灵	0.9953	0.129	2.51
55	噻唑磷-1	0.9941	1.586	3.54	55	(E)-毒虫畏	0.9931	2.769	7.17
56	噻唑磷-2	0.9942	1.775	1.31	56	敌稗	0.9959	0.343	2.90
57	p,p'-DDE	0.9964	0.063	1.17	57	o,p'-DDE	0.9977	0.075	1.70
58	苯硫威	0.9963	0.042	0.99	58	乙基溴硫磷	0.9966	0.167	2.73
59	除草定	0.9992	2.038	4.42	59	水胺硫磷	0.9964	0.529	2.91
60	特丁硫磷砷	0.9973	1.035	1.07	60	(Z)-毒虫畏	0.9969	0.175	2.78
61	甲拌磷砷	0.9964	0.881	2.08	61	反-氯丹	0.9953	0.209	3.53
62	噻菌胺	0.9953	0.602	2.87	62	四氟醚唑	0.9974	0.206	2.94
63	脱叶磷	0.9950	0.292	2.26	63	丁草胺	0.9976	0.866	4.17
64	三唑醇-1	0.9990	0.450	1.29	64	丙硫磷	0.9960	0.848	3.39
65	溴苯烯磷	0.9987	0.149	1.77	65	氟丁酰草胺	0.9979	0.367	2.42
66	丙草胺	0.9977	0.254	1.68	66	杀虫威	0.9999	0.246	5.80
67	三唑醇-2	0.9989	1.877	4.20	67	腐霉利	0.9978	0.137	3.34
68	噁草酮	0.9952	0.189	0.87	68	狄氏剂	0.9982	0.540	3.01
69	o,p'-DDD	0.9946	0.208	2.99	69	杀扑磷	0.9901	0.193	6.65
70	醚菌酯	0.9938	0.599	1.72	70	丙溴磷	0.9987	0.588	2.83
71	灭菌磷	0.9959	1.217	2.64	71	敌草胺	0.9956	0.343	1.73
72	异狄氏剂	0.9916	2.418	3.31	72	己唑醇	0.9946	0.756	1.47
73	抑霉唑	0.9911	1.202	28.59	73	抑草磷	0.9985	0.186	2.49
74	虫螨磷-1	0.9906	5.128	9.62	74	多效唑	0.9972	0.045	2.52
75	o,p'-DDT	0.9919	4.422	2.22	75	杀螨酯	0.9965	0.047	2.20
76	地胺磷	0.9952	0.316	1.36	76	吡氟禾草灵	0.9975	0.365	2.59
77	环氟菌胺	0.9946	0.070	1.46	77	稻瘟灵	0.9931	0.659	3.14
78	乙噻酚磺酸酯	0.9919	1.413	4.44	78	硫环磷	0.9905	3.670	9.20
79	虫螨磷-2	0.9962	0.248	2.74	79	乙酯杀螨醇	0.9980	0.213	2.62
80	乙氧氟草醚	0.9962	0.735	1.95	80	除草醚	0.9975	0.152	3.31
81	氟酰胺	0.9988	0.126	2.07	81	乙硫磷	0.9977	0.699	4.24
82	虫螨磷-3	0.9985	0.222	2.09	82	三氟硝草醚	0.9996	0.293	4.18
83	p,p'-DDD	0.9954	0.297	2.41	83	氟虫腈	0.9979	0.258	3.16
84	beta-硫丹	0.9973	5.195	9.02	84	烯唑醇	0.9966	0.041	1.73
85	喹氧灵	0.9969	0.878	2.64	85	腈菌唑	0.9983	0.200	1.72
86	肟菌酯	0.9955	0.172	2.07	86	环唑醇(环丙唑醇)	0.9981	1.287	2.55
87	苯草醚	0.9988	2.962	2.32	87	p,p'-DDT	0.9933	0.136	3.30
88	三硫磷	0.9971	0.906	1.53	88	2,4'-甲氧滴滴涕	-	-	-
89	噁唑磷	0.9968	3.904	9.81	89	苯霜灵	0.9978	2.005	2.63
90	增效醚	0.9964	0.379	4.12	90	丙环唑-1	0.9967	1.197	2.84
91	敌瘟磷	0.9980	0.090	1.62	91	禾草灵	0.9980	0.116	2.48
92	丰索磷	0.9954	0.132	2.49	92	丙环唑-2	0.9917	0.864	2.45
93	三唑磷	0.9974	1.493	1.95	93	倍硫磷亚砷	0.9951	19.737	9.34
94	联苯菊酯	0.9942	0.145	1.10	94	倍硫磷砷	0.9991	1.138	8.58
95	毗螨胺	0.9978	0.047	1.19	95	咯菌腈	0.9976	0.115	2.63
96	溴螨酯	0.9964	0.024	1.14	96	噁霜灵	0.9975	0.500	3.15
97	胺菊酯-1	0.9987	2.841	2.22	97	异菌脲	0.9938	22.901	7.08

98	氟环唑	0.9975	0.166	2.02	98	乙螨唑	0.9903	0.290	3.16
99	戊唑醇	0.9971	0.126	1.34	99	伐灭磷	0.9984	0.614	6.89
100	胺菊酯-2	0.9973	0.546	1.34	100	甲氰菊酯	0.9997	0.938	4.24
101	吡丙醚	0.9987	1.102	3.16	101	哒嗪硫磷	0.9995	0.271	5.36
102	啶草磷	0.9988	0.154	1.42	102	溴苯磷	0.9993	0.727	3.26
103	苯硫磷	0.9958	0.450	2.20	103	亚胺硫磷	0.9938	1.718	7.64
104	环嗪酮	0.9936	1.324	1.87	104	甲酸除草醚	0.9972	0.915	1.57
105	咪唑菌酮	0.9984	0.425	0.92	105	氟氟菊酯-1	0.9992	1.066	3.88
106	三氯杀螨砜	0.9981	1.753	4.19	106	氟丙菊酯-1	0.9918	16.043	17.96
107	莎稗磷	0.9985	0.896	2.73	107	氟丙菊酯-2	0.9968	0.379	4.44
108	氯菊酯-1	0.9973	2.834	8.31	108	氯氟菊酯-2	0.9993	0.803	2.34
109	定菌磷 (吡菌磷)	0.9984	0.625	5.34	109	伏杀硫磷	0.9991	0.533	4.72
110	氯菊酯-2	0.9969	1.684	4.85	110	苯噻酰草胺	0.9981	0.123	4.09
111	氯苯嘧啶醇	0.9967	0.230	1.05	111	益棉磷	0.9939	24.390	7.17
112	哒螨灵	0.9986	0.115	1.16	112	氟啶唑	0.9601	1.584	9.93
113	氯氟菊酯-1	0.9983	1.724	2.47	113	氟氯菊酯-1	0.9996	1.450	4.34
114	氯氟菊酯-2	0.9986	0.252	2.21	114	氟氯菊酯-2	0.9942	1.952	2.89
115	氯氟菊酯-3	0.9997	0.527	2.94	115	氟氯菊酯-3	0.9983	3.115	3.46
116	氯氟菊酯-4	0.9987	0.383	2.18	116	蝇毒磷	0.9985	0.171	5.96
117	啶酰菌胺	0.9963	1.109	2.25	117	氟氯菊酯-4	0.9998	2.611	2.99
118	氟戊菊酯-1	0.9942	0.894	1.18	118	氟氟戊菊酯-1	0.9978	1.412	1.29
119	氟戊菊酯-2	0.9932	0.703	1.46	119	氟氟戊菊酯-2	0.9941	1.056	2.27
120	溴氟菊酯-1	0.9922	17.442	8.46	120	腈苯唑	0.9973	0.075	4.99
121	溴氟菊酯-2	0.9979	3.778	3.54	121	氟胺氟菊酯	0.9981	0.312	2.68
					122	苯醚甲环唑	0.9968	0.070	3.84

2.3 回收率测试

在茶叶空白样品中加入农药混标, 添加浓度为 0.25 mg/kg, 按照 1.3 样品前处理流程分别平行处理 3 份, 茶叶中农药的加标平均回收率及 RSD% 结果见表 3。

表3 茶叶基质208种农药加标回收率

A 组 109 种				B 组 113 种			
No.	化合物名称	回收率 (%)	RSD (%)	No.	化合物名称	回收率 (%)	RSD (%)
1	敌敌畏	100.81	3.33	1	硫草敌	83.73	2.38
2	甲胺磷	68.24	2.74	2	联苯	85.06	3.75
3	敌草腈	95.23	3.75	3	土菌灵	95.41	2.68
4	速灭磷-1	96.89	1.40	4	氯苯甲醚	94.40	3.27
5	速灭磷-2	95.03	3.25	5	四氯硝基苯	86.00	3.19
6	虫螨畏	97.34	3.18	6	虫线磷	98.36	2.72
7	禾草敌	92.87	2.02	7	二苯胺	96.25	3.97
8	乙酰甲胺磷	120.07	#DIV/0!	8	仲丁威	98.02	4.69
9	异丙威	104.44	3.22	9	乙丁氟灵	93.22	1.78
10	环草敌	87.24	4.10	10	二溴磷	-	-

11	六氯苯	60.32	4.89	11	甲拌磷	91.54	1.99
12	灭线磷	94.29	2.71	12	氯苯胺灵	94.74	3.29
13	乙丁烯氟灵	95.01	3.81	13	五氯硝基苯	79.20	5.66
14	残杀威	87.85	4.31	14	氧乐果	75.69	7.31
15	治螟磷	97.79	3.70	15	阿特拉通	74.69	1.90
16	alpha-六六六	93.10	4.06	16	二嗪磷	75.25	8.95
17	脱乙基莠去津	67.23	13.31	17	百治磷	86.54	9.04
18	特丁硫磷	90.46	3.57	18	异噁草酮	96.87	3.22
19	敌恶磷	71.27	5.18	19	啉霉胺	76.75	9.36
20	环丙氟灵	95.47	3.68	20	gamma-六六六	92.92	2.74
21	野麦畏	85.49	3.04	21	克百威	105.67	4.17
22	地虫硫磷	91.26	4.13	22	乙噁硫磷	97.42	6.28
23	丁基嘧啶磷	90.35	2.77	23	莠去津	69.01	16.51
24	扑灭津	70.10	12.02	24	西玛津	61.35	8.79
25	氯硝胺	84.57	1.65	25	特丁津	72.90	9.81
26	胺丙畏	94.45	2.58	26	氯谷隆	51.24	7.99
27	异稻瘟净	87.52	3.76	27	炔苯酰草胺	90.37	4.77
28	久效磷	93.88	5.88	28	氯唑磷	92.09	6.32
29	除线磷	89.04	3.44	29	五氯苯胺	75.30	4.23
30	抗蚜威	74.65	8.72	30	甲基毒死蜱	85.21	5.21
31	乐果	89.88	7.29	31	艾氏剂	71.82	5.49
32	乙草胺	93.09	5.60	32	敌草净	80.82	0.50
33	甲草胺	89.58	5.18	33	皮蝇磷	93.62	4.04
34	甲基对氧磷	95.38	6.71	34	甲基立枯磷	89.94	5.27
35	甲基嘧啶磷	85.59	4.36	35	扑草净	89.95	1.79
36	乙烯菌核利	92.13	2.30	36	beta-六六六	86.91	2.48
37	噻草酮	99.45	3.94	37	莠灭净	89.65	1.96
38	甲霜灵	94.87	3.93	38	特丁净	80.64	6.74
39	禾草丹	87.28	1.56	39	毒死蜱	73.04	9.98
40	安硫磷	79.59	4.14	40	马拉氧磷	-	-
41	异丙甲草胺	87.90	4.98	41	磷胺-1	-	-
42	三氯杀螨醇分解物	86.01	6.50	42	磷胺-2	89.06	7.63
43	倍硫磷	83.98	3.84	43	异丙净	89.13	0.98
44	对氧磷	99.20	4.75	44	甲基对硫磷	96.83	2.82
45	溴硫磷	83.13	1.76	45	毒壤磷	68.73	6.25
46	三唑酮	93.90	1.59	46	delta-六六六	87.24	4.65
47	生物烯丙菊酯	93.00	9.55	47	乙基虫螨磷/啉啶磷	80.01	5.89
48	对硫磷	92.96	4.07	48	马拉硫磷	93.11	5.01
49	甲基异柳磷	92.24	3.01	49	烯虫酯	-	-
50	异柳磷	91.74	5.72	50	杀螟硫磷	92.78	2.85
51	喹硫磷	79.54	5.96	51	乙氧呋草黄	91.32	3.03
52	alpha-硫丹	89.58	6.11	52	啉菌环胺	78.05	0.54
53	戊菌唑	86.32	3.58	53	氧异柳磷	92.28	2.28
54	甲拌磷亚砷	92.39	3.52	54	二甲戊灵	83.64	3.69

55	噻唑膦-1	89.30	3.21	55	(E)-毒虫畏	85.36	6.05
56	噻唑膦-2	89.56	0.67	56	敌稗	91.81	4.40
57	p,p'-DDE	73.52	4.64	57	o,p'-DDE	76.53	1.54
58	苯硫威	88.92	3.35	58	乙基溴硫磷	80.20	3.66
59	除草定	88.58	3.51	59	水胺硫磷	96.48	3.31
60	特丁硫磷砒	93.11	2.25	60	(Z)-毒虫畏	95.37	4.23
61	甲拌磷砒	93.65	3.83	61	反-氯丹	79.09	3.47
62	噻菌胺	75.39	4.49	62	四氟醚唑	94.61	2.11
63	脱叶磷	80.07	3.62	63	丁草胺	83.42	3.23
64	三唑醇-1	85.21	5.07	64	丙硫磷	80.31	2.75
65	溴苯烯磷	93.36	3.84	65	氟丁酰草胺	96.00	3.65
66	丙草胺	92.42	5.00	66	杀虫威	94.55	10.34
67	三唑醇-2	87.94	4.11	67	腐霉利	93.54	2.35
68	噁草酮	90.66	4.70	68	狄氏剂	86.94	1.20
69	o,p'-DDD	77.64	4.63	69	杀扑磷	89.94	7.76
70	醚菌酯	92.80	4.14	70	丙溴磷	91.09	4.61
71	灭菌磷	76.10	4.99	71	敌草胺	86.84	2.17
72	异狄氏剂	88.94	5.55	72	己唑醇	87.39	2.66
73	抑霉唑	-	-	73	抑草磷	98.08	2.94
74	虫螨磷-1	103.28	1.05	74	多效唑	90.52	1.67
75	o,p'-DDT	116.96	6.35	75	杀螨酯	91.60	2.26
76	地胺磷	79.43	3.01	76	吡氟禾草灵	97.10	2.74
77	环氟菌胺	103.07	4.81	77	稻瘟灵	92.11	4.17
78	乙噻酚磺酸酯	63.38	8.67	78	硫环磷	64.28	8.06
79	虫螨磷-2	88.18	1.59	79	乙酯杀螨醇	90.13	1.57
80	乙氧氟草醚	96.33	2.84	80	除草醚	88.65	1.51
81	氟酰胺	94.30	4.60	81	乙硫磷	92.80	1.15
82	虫螨磷-3	89.36	2.66	82	三氟硝草醚	97.77	2.28
83	p,p'-DDD	79.61	3.43	83	氟虫腈	96.38	3.56
84	beta-硫丹	79.10	1.43	84	烯唑醇	87.49	3.51
85	喹氧灵	53.37	12.09	85	腈菌唑	90.62	3.89
86	肟菌酯	91.92	1.83	86	环唑醇 (环丙唑醇)	87.25	1.00
87	苯草醚	81.42	2.94	87	p,p'-DDT	2.90	6.77
88	三硫磷	85.12	3.52	88	2,4'-甲氧滴滴涕	-	-
89	噁唑磷	76.25	7.18	89	苯霜灵	90.22	2.10
90	增效醚	75.96	5.65	90	丙环唑-1	89.29	3.45
91	敌瘟磷	90.17	3.35	91	禾草灵	93.67	4.71
92	丰索磷	86.65	5.48	92	丙环唑-2	92.91	2.82
93	三唑磷	87.76	6.10	93	倍硫磷亚砒	63.67	16.80
94	联苯菊酯	86.03	3.16	94	倍硫磷砒	90.88	9.77
95	吡螨胺	88.80	4.10	95	咯菌腈	92.04	3.44
96	溴螨酯	89.29	3.25	96	噁霜灵	94.45	5.19
97	胺菊酯-1	82.48	2.98	97	异菌脲	67.45	17.27
98	氟环唑	83.97	3.86	98	乙螨唑	83.93	3.53

99	戊唑醇	88.02	4.21	99	伐灭磷	97.04	9.70
100	胺菊酯-2	84.80	4.43	100	甲氰菊酯	88.72	4.00
101	吡丙醚	84.72	3.78	101	哒嗪硫磷	91.05	6.88
102	呋草磷	93.87	3.75	102	溴苯磷	82.41	7.40
103	苯硫磷	87.10	4.72	103	亚胺硫磷	87.33	8.68
104	环嗪酮	54.43	28.70	104	甲酸除草醚	89.05	1.93
105	咪唑菌酮	93.59	3.50	105	氯氟氰菊酯-1	97.29	1.40
106	三氯杀螨砜	83.87	4.48	106	氟丙菊酯-1	92.90	6.69
107	莎稗磷	90.84	6.81	107	氟丙菊酯-2	101.99	4.90
108	氯菊酯-1	82.42	4.49	108	氯氟氰菊酯-2	96.19	2.58
109	定菌磷(吡菌磷)	90.56	5.11	109	伏杀硫磷	95.39	6.74
110	氯菊酯-2	83.96	5.32	110	苯噻酰草胺	84.52	6.94
111	氯苯嘧啶醇	85.92	2.51	111	益棉磷	70.56	5.85
112	哒螨灵	82.87	4.82	112	氟啶唑	61.50	21.32
113	氯氟菊酯-1	95.04	4.29	113	氟氯氰菊酯-1	97.90	1.36
114	氯氟菊酯-2	93.58	1.62	114	氟氯氰菊酯-2	93.90	2.84
115	氯氟菊酯-3	86.69	4.80	115	氟氯氰菊酯-3	88.50	3.51
116	氯氟菊酯-4	95.53	4.44	116	蝇毒磷	94.18	7.45
117	啶酰菌胺	57.42	27.55	117	氟氯氰菊酯-4	97.53	3.83
118	氰戊菊酯-1	86.23	4.12	118	氟氰戊菊酯-1	95.06	2.49
119	氰戊菊酯-2	87.24	3.49	119	氟氰戊菊酯-2	93.28	2.99
120	溴氰菊酯-1	105.07	4.56	120	腈苯唑	83.85	3.55
121	溴氰菊酯-2	89.92	4.91	121	氟胺氰菊酯	93.59	1.83
				122	苯醚甲环唑	85.72	3.19

结论

使用岛津公司 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪测定茶叶中 208 种农药残留, 该方法前处理操作简单, 重复性好, 灵敏度高。在 5~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内各农药线性良好, 相关系数 R^2 均在 0.99 以上。6 针重复性绝大多数化合物的 RSD 都在 10% 以内。加标浓度为 0.25 mg/kg 时, 茶叶中各组分除氯谷隆和 o,p'-DDT 外回收率在 61.35~105.61%。实验表明, 串联质谱的检测方法能够快速、准确地检测茶叶中的多农药残留。